

Verfahren zur strukturierten Metallisierung von polymeren und keramischen Trägermaterialien und aktivierbare Verbindung zur Verwendung in diesem Verfahren

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur strukturierten Metallisierung eines Trägers aus einem polymeren oder keramischen Material zur Herstellung von leitfähigen Strukturen für mikroelektronische Anwendungen. Es umfasst
10 das Aufbringen einer Schicht, aus einer optisch aktivierbaren Verbindung, auf das Trägermaterial, welches durch eine Schleuderbeschichtung (Spin-coating), einen Rakelprozess, ein Besprühen, eine Drucktechnik, Tauchen oder ein anderes geeignetes Verfahren erfolgen kann, die
15 selektive Bestrahlung mit Laser oder einer anderen geeigneten Lichtquelle und die anschließende haftfeste Metallisierung im Bereich der herzustellenden leitfähigen Strukturen. In Abhängigkeit des verwendeten Trägermaterials kann eine Vorbehandlung zur Verbesserung der Haftfestigkeit
20 vorteilhaft sein.

Die Erfindung betrifft auch die Zusammensetzung einer optisch aktivierbaren Verbindung.

Es ist bekannt, dass dünne Palladium-Acetat-Filme durch
25 Lasereinwirkung zur Ablagerung von Palladium und damit als Katalysatoren für nachfolgende stromlose Beschichtung mit anderen Metallen, vor allem Kupfer, verwendet werden können. Gemäß Artikel „VUV synchrotron radiation processing of thin palladium acetate spin-on films for metallic
30 surface patterning“ aus V.46 (1990), S. 153-157 Applied Surface Science, kann dieser sogenannte Palladiumablagerungsprozess unter Nutzung verschiedener Lichtquellen durchgeführt werden.

Im Artikel „LAD - ein neuartiges lasergestütztes Beschichtungsverfahren für Feinstleitermetallisierungen“ Nr. 10, V81 (1990), S.3661 „Galvanotechnik“ wurde gefunden, dass bei der oben beschriebenen Methode (Nutzung eines
5 dünnen Filmes aus Palladiumacetatlösung und nachfolgende Belichtung mit Excimerlaser bei $\lambda = 248$ nm und nachfolgende selektive stromlose Metallisierung) sehr feine Leiterstrukturen erzeugt werden können. Jedoch können keine ausreichenden Haftfestigkeiten erzielt werden (siehe hierzu
10 auch WO 99/05895), bzw. nur mit sehr hohen Keimdichten, die wiederum Wildwuchs in den unbelichteten Bereichen fördern. Letzterem muss mit aufwendigen Spülprozessen, bei denen die unbelichteten Schichten entfernt werden, entgegen gewirkt
15 werden.

In der EP 0965656 A1 ist eine Methode zur Herstellung einer Oberflächenaktivierung mit einer Palladiumverbindung, welche eine photolabile Gruppe als Liganden enthält, auf
20 einem Substrat beschrieben, welches aus einem Aluminiumoxid-Keramik-Wafer mit einer Oberflächenrauigkeit von $0,8 \mu\text{m}$ besteht. Diese Verbindung ist photochemisch aktiv, so dass sie sich zum Metall zersetzt, wenn sie UV-Strahlung geeigneter Wellenlänge ausgesetzt wird.

- 25 - Als UV-Quelle wird eine Excimerlampe angegeben; Verbindung absorbiert im Bereich 210-260 nm und 290-330 nm
- Nachteil: lange Bestrahlungszeiten (5 bis 20 min) und Erwärmung des Substrates (bis 80°C nach 10 min)

30

Die DE 4124686 A1 offenbart einen Prozess auf einem Trägermaterial unter Nutzung von Laserstrahlungsenergie, in welchem Kupfer aus der Gasphase, welche einen organischen Cu-Metallkomplex enthält, abgeschieden wird. Nachteil

dieser Methode ist, dass die strukturierte Abscheidung von Kupfer in einer Vakuumkammer unter Inertgas - Atmosphäre durchgeführt werden muss. Die hohen Kosten für Apparate und technischen Arbeitsaufwand sind ein Hindernis für eine
5 ausgedehnte Nutzung dieser Methode innerhalb üblicher Produktionsabläufe.

In der US 6,319,564 B1 ist eine Methode zur Herstellung leitfähiger Strukturen auf einem nichtleitfähigen
10 Trägermaterial beschrieben. Der Schwermetallkomplex wird auf die gesamte mikroporöse Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht und bedeckt die Oberfläche des Trägermaterials im Bereich der leitfähigen Strukturen. Die leitfähigen
Strukturen sind gemäß dieser Erfindung leichter
15 herzustellen als herkömmliche leitfähige Strukturen. Aber die Anwendung dieser Methode ist auf mikroporöse Oberflächen sowie auf die Verwendung eines KrF-Excimerlaser (248 nm) begrenzt.

20 Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur selektiven Metallisierung von polymeren und keramischen Trägermaterialien zu entwickeln, welches eine verbesserte Haftung der abgelagerten metallischen Strukturen gewährleistet und das zugleich kostengünstig ist und damit
25 ausgedehnt genutzt werden kann.

Es ist auch Aufgabe der Erfindung eine verbesserte Verbindung zur Anwendung in einem erfindungsgemäßen Verfahren zu finden.

30 Diese Aufgabe wird für ein Verfahren zur strukturierten Metallisierung von polymeren und keramischen Trägermaterialien gemäß dem Hauptanspruch 1 und für eine Verbindung zur Verwendung in diesem Verfahren gemäß Hauptanspruch 13 gelöst.

Vorteilhafte Ausführungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

- 5 Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur selektiven
Metallisierung von nichtleitenden polymeren oder
keramischen Trägermaterialien umfasst die
Verfahrensschritte, Beschichtung mit einer optisch
aktivierbaren Übergangsmetallkomplexverbindung, Anregung
10 dieser Verbindung mit Licht (z.B. Laser), um die
Aktivierung auf den zu metallisierenden Flächen zu
erreichen, und nachfolgende stromlose Metallisierung. Die
Beschichtung kann eine Schleuderbeschichtung (Spin-
coating), ein Rakelprozeß, ein Besprühen, eine
15 Drucktechnik, Tauchen oder ein anderes geeignetes Verfahren
sein.

Die oberflächenaktivierende Verbindung hat die Aufgabe,
eine Oberfläche für die Aktivierung durch Strahlung und die
20 anschließende stromlose Metallisierung mit einem
gewünschten leitfähigen Material aufzubereiten. Die
aktivierten Bereiche werden durch den stromlosen
Metallisierungsprozess mit einer haftfesten Metallisierung
versehen.

- 25 Als nichtleitende Trägermaterialien kommen keramische
Materialien wie Aluminiumoxidkeramik,
Siliziumnitridkeramik, Aluminiumnitridkeramik,
Bariumtitanatkeramik und Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik
sowie Kunststoffe wie Polyester (PET, PBT), Polyimid,
30 Polyamid, PMMA, ABS, Polycarbonat, flüssigkristalline
Polyester (LCP), Polyphenylensulfid sowie Mischungen dieser
Kunststoffe mit anderen Kunststoffen in Frage.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung festhaftender feiner leitfähiger Strukturen gleichmäßiger Schichtdicke mit einer minimalen Breite bis zu 20 µm und guter Leitfähigkeit bei geringen Belichtungszeiten und ist
5 einfach und bequem in der Anwendung.

Die oberflächenaktivierende Verbindung besteht aus einem nichtleitenden Übergangsmetallkomplex auf der Basis von Palladium, Platin, Gold, Kupfer oder Silber als
10 Aktivierungsverbindung (eigentlich wirksame Substanz an der die chemische Metallisierung stattfindet) und einem Dicarbonsäureabkömmling (**d.h. eine Verbindung aus der Gruppe der ungesättigten Karbonsäurederivate**), z.B. Methacrylsäureanhydrid, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, als
15 Vernetzer sowie Melaminharzen als Komplexbildner.

Palladiumdiacetat in Lösung bildet mit einem organischen Komplexbildner einen Palladiumkomplex. Darauf weist eine Verschiebung der Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum hin,
20 als Resultat eines Ladungstransfers vom Liganden zum Metall. Es ist bekannt, dass stabile polyfunktionelle Chelatbildner mit mehreren Ligandoratomen wie N, O, S, P als organische Komplexbildner verwendet werden. In der vorliegenden Erfindung ist ein Melaminharz aus veräthertem
25 Melamin/Formaldehydharz der organische Komplexbildner. Der Vernetzer hat die Aufgabe im Prozess der Strukturierung unter Einfluss von Licht (Laser) die Reaktivkomponenten untereinander und/oder mit dem Substratmaterial zu vernetzen, um die Haftung auf dem Träger sicherzustellen.

30

Die oberflächenaktivierende Verbindung ist photochemisch aktiv derart, dass sie sich in Gegenwart von Licht geeigneter Wellenlänge und Intensität bei Raumtemperatur zum Metall zersetzt, welches die stromlose Metallisierung

initiiert. Sie zersetzt sich aber nicht bei normalem Umgebungslicht.

Durch die Laserbestrahlung werden die Metall-Ligand-
5 Bindungen geschwächt, was die nachfolgende Spaltung oder
Zersetzung der Verbindung zum Metall im Bereich der zu
erzeugenden leitfähigen Strukturen ermöglicht. Es wird
weiterhin angenommen, dass die bestrahlten Flächen der
oberflächenaktivierenden Schicht durch die Zugabe von
10 Maleinsäureanhydrid ein Netzwerk bilden in Form einer
Polymerbeschichtung, in die Palladiumkerne eingebaut sind.
Es ist möglich, die Spaltung ohne Erwärmung des Komplexes
durchzuführen. So wird das Aufschmelzen des Trägermaterials
im Arbeitsbereich vermieden

15 Bei einer besonders bevorzugten Methode weist die
oberflächenaktivierende Verbindung eine Komplexverbindung
mit Palladium als Metall auf. Die Bestrahlung erfolgt mit
einem Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 355 nm und das
20 nachfolgend stromlos abgeschiedene Metall ist Kupfer. Die
Oberflächenaktivierung kann bei atmosphärischem Luftdruck
durchgeführt werden.

In einer anderen Ausgestaltungsvariante kann die
25 Aktivierung mit Excimerlaser bei einer Wellenlänge von
248 nm erfolgen.

Vergleichbare Ergebnisse werden auch mit einem
Argonionenlaser bei einer Wellenlänge von 488 nm erzielt.

30 Die selektive Bestrahlung zur Abspaltung des
Übergangsmetallkerns vom Metallkomplex nur in den zu
metallisierenden Bereichen kann sowohl mittels flächig

aufgebrachter Laserstrahlung und Maskentechnik als auch mittels fokussiertem Laserstrahl erfolgen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auf
5 gebräuchlichen Kunststoffoberflächen, wie
Spritzgussartikeln oder Folien, haftfeste Metallisierungen
erzeugt werden.

Bei Verwendung von Trägermaterialien mit nicht
10 ausreichender Haftung kann eine Vorbehandlung in bekannter
Weise, z.B. Ätzen mit Chromschwefelsäure etc., für das
Erreichen der gewünschten Haftfestigkeit von Vorteil sein.

Die Laserbestrahlung mit kurzen Wellenlängen, z.B. mit
15 Excimerlaser, ermöglicht sehr feine, scharfe Strukturen. In
diesem Fall findet die Metallisierung ohne wildes Wachstum
unter Ausbildung sehr scharfer Konturen der Leiterbahnen
statt. Es ist besonders geeignet zur Herstellung von zwei-
oder dreidimensionalen Leiterplattenstrukturen.

20 Die Erfindung soll nachfolgend anhand von
Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

In einem ersten Ausführungsbeispiel soll eine Polyimidfolie
25 Kapton® 500H als Trägermaterial verwendet werden. Zur
Vorbehandlung wird eine geeignete Menge der Polyimidfolie
Kapton® 500H, in 10%-ige Salzsäure gegeben und 10-15 min
bei höheren Temperaturen gehalten (ggf. gekocht). Nach dem
Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen an Luft sind
30 die Träger für den nächsten Schritt vorbereitet. Die
Zwischenlagerung der Träger bis zum nächsten Arbeitsgang
ist bis zu 1 Monat möglich.

Eine Polyesterfolie mit rauer Oberfläche (mittlere Rauigkeit 0,7 μm) oder andere Trägermaterialien mit poröser Oberfläche benötigen diese Vorbehandlung nicht.

- 5 Zur Herstellung der oberflächenaktivierenden Verbindung werden 0,8 - 2,0 Gewichtsanteile vorzugsweise 1,0 - 1,3 Gewichtsanteile Palladiumdiacetat in 80 Gewichtsanteilen Tetrahydrofuran gelöst und 0,5 - 1,5 Gewichtsanteile vorzugsweise 1,0 - 1,2 Gewichtsanteile des organischen
- 10 Komplexbildners Melaminharz aus verätherten Melamin/Formaldehydharzen werden einfach in 20 Gewichtsanteile Tetrahydrofuran gelöst. Beide Lösungen werden dann gemischt und 0,2 - 0,5 Gewichtsanteile Maleinsäureanhydrid werden zugeben. Die Mischung ist zur
- 15 Weiterverarbeitung bereit.

Die entstandene oberflächenaktivierende Verbindung wird auf einen Träger mit einer Drehzahl von 1500 min^{-1} aufgeschleudert, um eine Schicht von 80 - 100 nm Dicke

20 herzustellen.

Die beschichteten Träger werden durch eine Maske mit einem KrF-Excimerlaser bei einer Wellenlänge von 248 nm bestrahlt. Die in dieser Weise aktivierte Oberfläche kann

25 direkt zur stromlosen Kupfermetallisierung verwendet werden. Es kann jedoch von Vorteil sein, die Oberfläche durch Waschen von Rückständen nicht bestrahlter Folie mittels Lösungsmittel z.B. Tetrahydrofuran, zu reinigen.

30 Als nächstes werden die beschichteten und selektiv bestrahlten Träger für 2 - 10 min in eine MACDermid XD-6157-T Kupferlösung gegeben. Danach werden die Träger unter fließendem deionisiertem Wasser gespült, um die

verbleibenden Kupferbadreste zu entfernen und anschließend bei 80°C in inerter Atmosphäre ca. eine Stunde getrocknet.

5 Mit dem konkret beschriebenen Verfahrensablauf wurde eine 600 nm dicke Kupferschicht in den selektiv bestrahlten Bereichen ausgebildet.

Der Tape-Test (entsprechend US-Norm: **ASTM B 905**, Ausgabe:2000 Standard Test Methods for Assessing the Adhesion of Metallic and Inorganic Coatings by the Mechanized Tape Test) verlief für die aufgebrachte Kupferstruktur
10 erfolgreich, d.h. es wurde eine gute Haftung der Metallstruktur auf dem Substrat nachgewiesen.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel werden zur Herstellung der oberflächenaktivierenden Verbindung 0,8 - 2,0
15 Gewichtsanteile vorzugsweise 0,8 - 1,0 Gewichtsanteile Palladiumdiacetat in 50 Gewichtsanteilen Tetrahydrofuran gelöst. Des weiteren werden 0,5 - 15 Gewichtsanteile vorzugsweise 8 - 10 Gewichtsanteile des organischen Komplexbildners Melaminharz aus veräthertem
20 Melamin/Formaldehydharzen in 50 Gewichtsanteilen Tetrahydrofuran gelöst. Beide Lösungen werden dann gemischt und es werden 0,2 - 0,5 Gewichtsanteile Maleinsäureanhydrid zugeben. Die Mischung ist zur Weiterverarbeitung bereit.

25 Die entstandene oberflächenaktivierende Verbindung wird auf den Träger, hier aus Aluminiumoxid, mit einer Drehzahl von 350 min⁻¹ aufgeschleudert und anschließend 15 min bei 60°C getrocknet.

30 Die beschichteten Träger werden mittels frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm fokussiert bestrahlt und dabei direkt strukturiert. Die Laserleistung beträgt hierbei 5 W und es wird mit einer Schreibgeschwindigkeit von 20 - 50 mm/s gearbeitet.

Die in dieser Weise aktivierte Oberfläche kann direkt zur stromlosen Kupfermetallisierung verwendet werden. Es kann jedoch auch nötig sein, die Oberfläche durch Entfernen von
5 Rückständen von nicht bestrahlten Bereichen in einem Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) für 1 min zur Reinigung geschwenkt.

Als nächstes werden die beschichteten und selektiv
10 bestrahlten Träger für 10 - 20 min in eine MACDermid XD-6157-T Kupferlösung gegeben und bei 70°C stromlos metallisiert. Danach werden die Träger unter fließendem deionisiertem Wasser gespült, um die verbleibenden Kupferbadreste zu entfernen und anschließend bei 80°C in
15 inerter Atmosphäre 45 min getrocknet.

Bei der Durchführung des Verfahrens gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel wurde eine 400 nm dicke Kupferschicht in den selektiv bestrahlten Bereichen ausgebildet.

20 In einem dritten Ausführungsbeispiel werden zur Herstellung der oberflächenaktivierenden Verbindung 0,8 - 2,0 Gewichtsanteile Palladiumdiacetat, vorzugsweise 1,0 - 1,3 Gewichtsanteile, in 50 Gewichtsanteilen eines
25 Lösungsmittelgemisches aus PGMEA (Propylenglycolmonomethyletheracetat) und NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon), im Verhältnis 3:1 gelöst. Des weiteren werden 5 - 15 Gewichtsanteile des organischen Komplexbildners Melaminharz aus verätherten Melamin/Formaldehydharzen,
30 vorzugsweise 8 - 10 Gewichtsanteile, in 50 Gewichtsteilen des Lösungsmittelgemisches gelöst. Beide Lösungen werden dann gemischt und es werden 0,2 - 0,5 Gewichtsanteile Methacrylsäureanhydrid zugeben. Die Mischung ist zur Weiterverarbeitung bereit.

Die entstandene oberflächenaktivierende Verbindung wird auf den Träger, hier aus Polybutylenterephthalat, mit einer Drehzahl von 350 min^{-1} aufgeschleudert und anschließend 15 min bei 60°C getrocknet.

Die beschichteten Träger werden mittels eines Argonionenlasers bei einer Wellenlänge von 488 nm bestrahlt. Die in dieser Weise aktivierte Oberfläche kann direkt zur stromlosen Kupfermetallisierung verwendet werden. Es kann jedoch auch nötig sein, die Oberfläche durch Entfernen von Rückständen nicht bestrahlter Bereiche mittels Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) für 1 min zu reinigen.

Als nächstes werden die beschichteten und selektiv bestrahlten Träger für 10 - 20 min in eine MACDermid XD-6157-T Kupferlösung gegeben und bei 70°C stromlos metallisiert. Danach werden die Träger unter fließendem deionisiertem Wasser gespült, um die verbleibenden Kupferbadreste zu entfernen und anschließend bei 80°C in inerter Atmosphäre 45 min getrocknet.

Der Tape-Test verlief für die aufgebrachte Kupferstruktur erfolgreich, d.h. es wurde eine gute Haftung der Metallstruktur auf dem Substrat nachgewiesen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur strukturierten Metallisierung von polymeren und keramischen Trägermaterialien bei dem
5 - eine oberflächenaktivierbare Verbindung, welche einen nichtleitenden organischen Übergangsmetallkomplex als oberflächenaktivierende Verbindung, eine Dicarbonsäure als Vernetzer und Melaminharz als Komplexbildner enthält, auf das Trägermaterial
10 mittels geeigneter Beschichtung aufgebracht wird,
- die oberflächenaktivierbare Verbindung selektiv mit Licht bestrahlt wird, und
anschließend eine stromlose Metallisierung der bestrahlten Bereiche zur Ausbildung metallischer
15 Strukturen in einem chemisch-reduktiven Bad durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Aufrauung der Oberfläche des Trägers aus einem
20 polymeren Material diese chemisch, physikalisch oder thermisch vorbehandelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung des Trägers durch Ätzen der
25 Trägeroberfläche erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ätzlösung in Wasser verdünnte Salzsäurelösung ist.
30
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Ätzprozess durch Erhitzen der Ätzlösung stattfindet.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass der Übergangsmetallkomplex Palladium enthält.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die nichtleitende oberflächenaktivierbare
Verbindung in einem Lösungsmittel gelöst ist und auf
dem Träger in Form einer Flüssigkeit appliziert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
dass das Lösungsmittel Tetrahydrofuran ist.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass das Licht eine Laserbestrahlung mit einer
Wellenlänge kleiner 600 nm ist.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
dass die Laserstrahlung mit einem frequenzverdoppelnden
oder verdreifachenden Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532$ nm bzw.
355 nm) erzeugt wird.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
dass die Laserstrahlung mit einem Argonionenlaser
($\lambda = 488$ nm) erzeugt wird.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die Entfernung der nichtbestrahlten
oberflächenaktivierenden Verbindung nach der
Bestrahlung in Tetrahydrofuran vorgenommen wird.
13. Oberflächenaktivierende Verbindung zur Aktivierung der
Oberfläche eines polymeren oder keramischen

Trägeres zur stromlosen Metallisierung mit einem nichtleitenden organischen Übergangsmetallkomplex als Aktivierungsverbindung, eine Dicarbonsäure als Vernetzer und Melaminharz als Komplexbildner.

5

14. Oberflächenaktivierende Verbindung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivierungsverbindung ein Übergangsmetallkomplex auf der Basis von Palladium ist und die Dicarbonsäure als Vernetzer Maleinsäureanhydrid ist.

15. Oberflächenaktivierende Verbindung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung bezogen auf einen Lösungsmittelanteil von 100 Gewichtsanteile 0,8-2,0 Gewichtsanteile Palladiumdiacetat, 5-15 Gewichtsanteile Melaminharz und 0,2-0,5 Gewichtsanteile Maleinsäureanhydrid enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/001171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H05K3/18 C23C18/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H05K C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/35259 A (WISSBROCK HORST; NAUNDORF GERHARD (DE)) 15 June 2000 (2000-06-15) the whole document	1-15
Y	EP 0 340 513 A (BAYER AG; MOBAY CORP (US)) 8 November 1989 (1989-11-08) page 2, line 27 - page 4, line 18	1-10, 12-15
Y	US 6 210 537 B1 (HITCHENS G DUNCAN ET AL) 3 April 2001 (2001-04-03) claim 50; example 8	11
A	EP 0 710 062 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 1 May 1996 (1996-05-01) page 14, line 1 - page 20, line 53	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2004

Date of mailing of the international search report

11/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoyer, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/001171

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0035259	A	15-06-2000	CN 1294639 T WO 0035259 A2 EP 1062850 A2 JP 2002532620 T	09-05-2001 15-06-2000 27-12-2000 02-10-2002
EP 0340513	A	08-11-1989	DE 3814506 A1 CA 1337035 C DE 58901967 D1 EP 0340513 A1 JP 1312080 A US 5200272 A	09-11-1989 19-09-1995 10-09-1992 08-11-1989 15-12-1989 06-04-1993
US 6210537	B1	03-04-2001	US 5855755 A US 5919402 A US 5871672 A US 5859085 A US 5948232 A	05-01-1999 06-07-1999 16-02-1999 12-01-1999 07-09-1999
EP 0710062	A	01-05-1996	JP 3390791 B2 JP 8116172 A JP 3265366 B2 JP 8186375 A EP 0710062 A1 WO 9531886 A1 KR 272739 B1 US 6378199 B1 JP 8307054 A	31-03-2003 07-05-1996 11-03-2002 16-07-1996 01-05-1996 23-11-1995 15-11-2000 30-04-2002 22-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/001171

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H05K3/18 C23C18/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H05K C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00/35259 A (WISSBROCK HORST; NAUNDORF GERHARD (DE)) 15. Juni 2000 (2000-06-15) das ganze Dokument	1-15
Y	EP 0 340 513 A (BAYER AG; MOBAY CORP (US)) 8. November 1989 (1989-11-08) Seite 2, Zeile 27 - Seite 4, Zeile 18	1-10, 12-15
Y	US 6 210 537 B1 (HITCHENS G DUNCAN ET AL) 3. April 2001 (2001-04-03) Anspruch 50; Beispiel 8	11
A	EP 0 710 062 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 1. Mai 1996 (1996-05-01) Seite 14, Zeile 1 - Seite 20, Zeile 53	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoyer, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/001171

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0035259 A	15-06-2000	CN 1294639 T	09-05-2001
		WO 0035259 A2	15-06-2000
		EP 1062850 A2	27-12-2000
		JP 2002532620 T	02-10-2002
EP 0340513 A	08-11-1989	DE 3814506 A1	09-11-1989
		CA 1337035 C	19-09-1995
		DE 58901967 D1	10-09-1992
		EP 0340513 A1	08-11-1989
		JP 1312080 A	15-12-1989
		US 5200272 A	06-04-1993
US 6210537 B1	03-04-2001	US 5855755 A	05-01-1999
		US 5919402 A	06-07-1999
		US 5871672 A	16-02-1999
		US 5859085 A	12-01-1999
		US 5948232 A	07-09-1999
EP 0710062 A	01-05-1996	JP 3390791 B2	31-03-2003
		JP 8116172 A	07-05-1996
		JP 3265366 B2	11-03-2002
		JP 8186375 A	16-07-1996
		EP 0710062 A1	01-05-1996
		WO 9531886 A1	23-11-1995
		KR 272739 B1	15-11-2000
		US 6378199 B1	30-04-2002
		JP 8307054 A	22-11-1996